

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-239248

(43)Date of publication of application : 24.10.1986

(51)Int.Cl.

G03G 5/06

(21)Application number : 60-079240

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 16.04.1985

(72)Inventor : OAKU KENICHI

NAKANO HIROSHI

AIZAWA MASAO

(54) COMPOSITE TYPE ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance photosensitivity in the wavelength region of 500W900nm by forming on a substrate obtained by dispersing α -titanyl-phthalocyanine into a binder to form a composite type electrophotographic sensitive body.

CONSTITUTION: The finely divided α -titanyl-phthalocyanine compd. 2, preferably, titanyl-phthalocyanine and titanyl-chloro phthalocyanine, a positive hole transfer material 4, an electron transfer material 5, and a binder 3 are added to a soln. of a resin dissolved in a proper org. solvent, and milled in a ball mill or the like to prepare a uniform dispersion. The conductive substrate 1 is coated with this dispersion and dried to obtain the composite type electrophotographic sensitive body having the photosensitive layer contg. an electrostatic charge transfer material composed of said components 2, 4, 5, and 3.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-239248

⑮ Int. Cl.⁴

G 03 G 5/06

識別記号

3 0 2

庁内整理番号

7381-2H

⑬ 公開 昭和61年(1986)10月24日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全18頁)

⑭ 発明の名称 複合型電子写真用感光体

⑰ 特 願 昭60-79240

⑱ 出 願 昭60(1985)4月16日

⑲ 発 明 者 大 阿 久 憲 一 小山市間々田1489-2

⑲ 発 明 者 中 野 弘 北本市西高尾8-71-15

⑲ 発 明 者 相 沢 政 男 蓮田市綾瀬8-2

⑲ 出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号

⑲ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

複合型電子写真用感光体

2. 特許請求の範囲

1. α 形チタニルフタロシアンを結着剤中に分散させて成る感光層を有することを特徴とする複合型電子写真用感光体。

2. 感光層が電荷移動物質を含有するものである特許請求の範囲第1項記載の電子写真用感光体。

3. 感光層が電荷移動物質及び電荷発生物質を含有するものである特許請求の範囲第1項記載の電子写真用感光体。

4. α 形チタニルフタロシアンがX線回折図において、 7.5° 、 12.3° 、 16.3° 、 25.3° 、及び 28.7° の各ブラッグ角 2θ で強いピークを示すチタニルフタロシアンである特許請求の範囲第1項記載の電子写真用感光体。

5. 電荷輸送物質がインドリン化合物、キノリン化合物、トリフェニルアミン化合物、及び、ビスアゾ化合物から成る群から選ばれる少なくとも一種の化合物である特許請求の範囲第2項乃至第4項記載の電子写真用感光体。

6. 電荷発生物質がペリレン化合物及びビスアゾ化合物である特許請求の範囲第3項乃至第4項記載の電子写真用感光体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は電子写真^用感光体に関し、さらに詳しくは、半導体レーザーを用いたレーザービームプリンタ等に使用される複合型電子写真用感光体に関する。

〔従 来 の 技 術〕

フタロシアニン化合物が光導電性を示すことが1968年に発見されて以来、光電変換材料として非常に多くの研

究が成されてきた。近年、ノンインパクトプリンティングテクノロジーの発展に伴って半導体レーザを巻き込み用ヘッドとするレーザビームプリンターの開発研究が盛んに行なわれている。電子写真方式で用いるレーザビームプリンターでは先ず、一様にコロナ帯電された感光体にインプット信号に基づく変調されたレーザビームを照射しトナー現像により画像形成が行なわれる。このようなレーザ記録方式により画質の向上が計られ、特に半導体レーザを用いることより装置の単純化、小型化、また低価格化が可能となるなどの利点が生ずるものと考えられる。

現在、安定に動作する半導体レーザの発振波長はほとんどが近赤外領域（ $\lambda > 780 \text{ nm}$ ）にある。すなわちこれに用いる記録用感光体は $780 \text{ nm} \sim 850 \text{ nm}$ の波長領域において高感度を有する必要がある。この場合実用感度として要求される単色赤外光照射の半波露光量 $E \frac{1}{2}$ は 10 erg/cm^2

低価格の感光体とはいえない。これまでに検討が行なわれたフタロシアニン化合物の中で 780 nm 以上の長波長域において高感度を示す化合物としては、*x* 型無金属フタロシアニン、*e* 型銅フタロシアニン、バナジルフタロシアニン等を挙げることが出来る。

一方、高感度化のために、フタロシアニンの蒸着膜を電荷発生層とする積層型感光体が検討され、周期律表Ⅲ族及びⅣ族の金属を中心金属とするフタロシアニンのなかで、比較的高い感度を有するものが幾つか得られている。このような金属フタロシアニンに関する文献として、例えば特願昭56-96040、同56-33977、同57-146538、同57-153982、同57-141581、同57-142458、同57-146538、同58-40798などがある。しかしながら、蒸着膜の作成には高真空排気装置を必要とし、設備費が高くなることから上記の如き有

以下である。このような長波長域で高感度を示す光導電性物質の中でフタロシアニン化合物は特に注目されている。

従来、電子写真用感光体にはセレン、テルル、硫化カドミウム、酸化亜鉛のような無機化合物、あるいはポリ-N-ビニルカルバゾール、ビスアゾ染料のような有機化合物が用いられている。しかしこれらは $780 \text{ nm} \sim 900 \text{ nm}$ の長波長域において十分な光感度を有するとはいえず、また近年、セレン、テルル、ヒ素の合金を用いる感光体または色素増感された硫化カドミウムを用いる感光体が 800 nm 近辺の長波長領域において高感度を有することが報告されているが、それらはいずれも強い毒性を有し社会問題としての環境安全性が再検討されている。またアモルファスシリコンを用いる感光体は特定のドーピング法および作成法によりその感光領域を長波長域にのばす可能性があると考えられるが、現段階では成膜速度が遅く生産性に問題があり

感光体は高価格のものとならざるを得ない。

これに対し、フタロシアニンを蒸着膜としてではなく、樹脂分散層とし、これを電荷発生層として用いて、その上に電荷移動層を塗布して成る複合型感光体も検討され、このような複合型感光体としては無金属フタロシアニン（特願昭57-66963号）やインジウムフタロシアニン（特願昭58-220493号）を用いるものがありこれらは比較的高感度な感光体であるが、前者は 800 nm 以上の長波長領域において急激に感度が低下する等の欠点を有し、又、後者は電荷発生層を樹脂分散系で作成する場合には実用化に対して感度が不充分である等の欠点を有している。

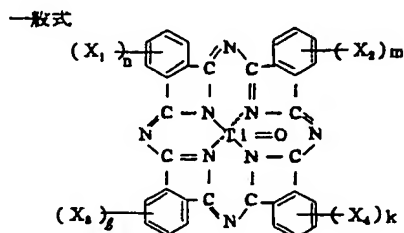
〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明の目的は、 $500 \sim 900 \text{ nm}$ の波長範囲内で高い光感度を示す電子写真用感光体の提供にある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は α 形チタニルフタロシアニンを結着剤中に分散させて成る感光層を有することを特徴とする複合型電子写真用感光体により前記目的を達成した。

本発明で用いられるチタニルフタロシアニンは、



(式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 は各々独立的にCl又はBrを表わし、 n 、 m 、 l 、 k は各々独立的に0～4の数字を表わす。)で表わされる化合物である。

本発明に用いられるチタニルフタロシアニンのうち、特に好適なものは、チタニルフタロシアニン(TiOPc)、

ブラッグ角 2θ (但し、 ± 0.2 の誤差範囲を含むものとする。)で比較的強いピークを有するものである。

第1図には、 α -クロロナフタレンから再結晶した β 形チタニルフタロシアニンのX線回折図〔第1図(c)〕と、アシッドペースト法〔モザー・アンド・トーマス著『フタロシアニン化合物』(1963年発行)に記載されている α 形フタロシアニンを得るための処理方法〕により処理した α 形チタニルフタロシアニンのX線回折図〔第1図(a)〕も合わせて示す。これらのX線回折図から前記の方法で得られるチタニルフタロシアニンが α 形であること、並びに、 α 形チタニルフタロシアニンがブラッグ角 $2\theta = 7.5^\circ$ 、 12.3° 、 16.3° 、 25.3° 及び 28.7° において比較的強いピークを示すものであることが解る。

本発明で使用するチタニルフタロシアニンは、第1図の(b)又は(c)の如きX線回折図(Cu-K α 線)を有する α 形

チタニルフタロシアニン(TiOPc)及びそれらの混合物である。

本発明で使用する α 形のチタニルフタロシアニンは、例えば四塩化チタンとフタロジニトリルを α -クロロナフタレン溶媒中で反応させて得られるジクロロチタニウムフタロシアニン($TiCl_2Pc$)をアンモニア水等で加水分解することにより製造でき、引き続いて、2-エトキシエタノール、ジグライム、ジオキサン、テトラヒドロフラン、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ピリジン、モルホリン等の電子供与性の溶媒で処理することがさらに好ましい。

このようにして得られた本発明で使用する α 形チタニルフタロシアニンのCu-K α 線を用いたX線回折図を第1図の(b)に示す。このチタニウムフタロシアニンは、X線回折図において 7.5° 、 12.3° 、 16.3° 、 25.3° 及び 28.7° の各

のものである。

本発明で使用する他の α 形チタニルフタロシアニンは、ハロゲン原子又はその置換位置又はその置換数の相違にも拘らず、それらのX線回折図には、共通の、前記5個の比較的強い特定ピークが認められる。

本発明で結着剤として使用する樹脂は、一般に電子写真用感光体の結着剤として用いられている樹脂が挙げられ、好適なものとしては、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ケイ素樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、キシレン樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアクリレート樹脂、飽和ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂等が挙げられる。

本発明の電子写真用感光体は、 α 形チタニルフタロシアニンをボールミル、サンドミル或いはアトライター等の摩砕装置で微細な粒子になるまで充分摩砕して使用すること

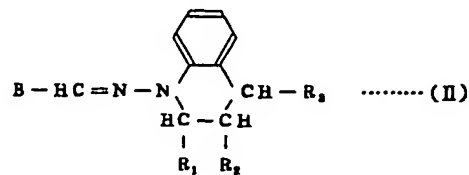
図 1 表 (その1)

インドリン化合物				
添加剤 %	-R ₁	-R ₂	A	構造
T-1	-CH ₃	-H		
T-2	-CH ₃	-H		
T-3	-CH ₃	-H		
T-4	-CH ₃	-H		
T-5	-CH ₃	-H		
T-6	-C ₂ H ₅	-H		
T-7	-C ₂ H ₅	-H		
T-8	-C ₂ H ₅	-H		

図 1 表 (その2)

添加剤 %	-R ₁	-R ₂	A	構造
T-9	-C ₂ H ₅	-H		
T-10	-C ₂ H ₅	-H		
T-11	-CH ₃	-CH ₃		
T-12	-CH ₃	-CH ₃		
T-13	-C ₂ H ₅	-CH ₃		
T-14	-C ₂ H ₅	-CH ₃		
T-15	-CH ₃			
T-16				
T-17				

キノリン化合物としては、例えば、一般式



(式中、Bは置換基を有してもよい芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示し、R₁、R₂、及びR₃は夫々独立的に、水素原子、ハロゲン原子又は置換基を有してもよいアルキル基、アラルキル基又はアール基を要す。)で表わされるキノリン化合物を挙げることができる。本発明で用いるキノリン化合物を第2表にまとめて掲げる。

第 1 表 (その3)

T-37	
T-38	

第 2 表 (その1)

キノリン化合物				
加剤 %	B	構造	-R ₁	-R ₂
T-18			-H	-H
T-19			-H	-H
T-20			-H	-H
T-21			-H	-H
T-22			-H	-H
T-23			-H	-H
T-24			-H	-H
T-25			-H	-H
T-26			-H	-H

表 2 (その2)

添加剤 %	B	構造	-R ₁	-R ₂
T-27			-CH ₃	-H
T-28			-H	-H
T-29			-H	-H
T-30			-H	-CH ₃
T-31			-CH ₃	-H
T-32			-H	-H
T-35			-CH ₃	-H
T-34			-CH ₃	-H

トリフェニルアミン化合物としては、一般式



(式中、Ar₁、Ar₂及びAr₃は置換、未置換の芳香族炭素環基及び置換、未置換の芳香族複素環基を表わす。)で表わされるトリフェニルアミン化合物を挙げることができ、好適例を第3表に挙げた。

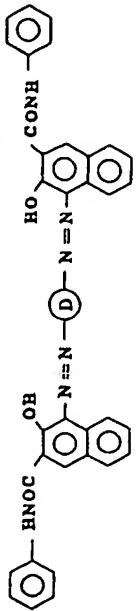
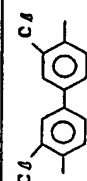
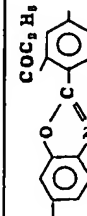
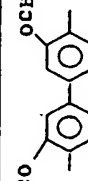
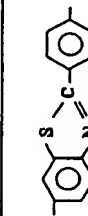

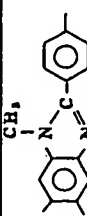

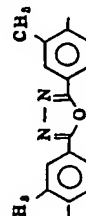
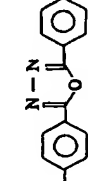

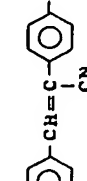
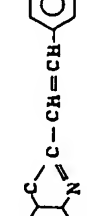
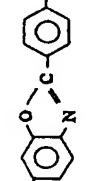
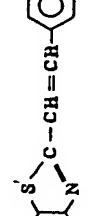
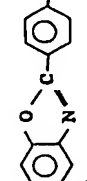
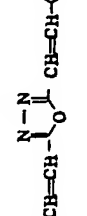
第 3 表

トリフェニルアミン化合物			
$\begin{array}{c} \text{Ar}_1 \quad \text{Ar}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \\ \text{Ar}_3 \end{array}$			
添加剤 %	-Ar ₁	-Ar ₂	-Ar ₃
T-33			
T-34			

また電荷輸送物質としては他の周知のものも使用でき、

例えばピラゾール、ピラゾリン、オキサジアゾール、チアゾール、イミダゾール等の複素環化合物の誘導体、ヒドラゾン誘導体、トリフェニルメタン誘導体、ポリ-N-ビニルカルバゾール及びその誘導体等などが挙げられる。

本発明で用いられるビスアゾ化合物としては、一般に電子写真用感光体に使用されるものであればさしつかえなく、好適に使用されるビスアゾ化合物を第4表にまとめて掲げる。

ヒスツノ化合物			
<div>  </div>			
添加剤 %	(D) 構造	添加剤 %	(D) 構造
p-1		p-9	
p-2		p-10	
p-3		p-11	
p-4		p-13	
p-5		p-14	
p-6		p-15	
p-7		p-16	
p-8		p-17	

第 4 表 (702)

添加剤 %	—D— 構造	添加剤 %	—D— 構造
p-18		p-21	
p-19		p-22	
p-20		p-23	
p-12			

添加剤 No.	-G-構造		添加剤 No.	-O-構造	
p-41			p-43		
p-42			p-44		
添加剤 No.	-Y	-C6	添加剤 No.	-Y	-C6
p-45			p-51		
p-46			p-52		
p-47			p-53		
p-48			p-54		
p-49			p-55		
p-50			p-56		

添加剤 No.	-E-構造	-X	添加剤 No.	-E-構造	-X
p-30		-H	p-33		-H
p-31		-H	p-34		-H
p-32		-H	p-35		-H
			p-36		-H
添加剤 No.	-F-構造	添加剤 No.	-F-構造		
p-37		p-39			
p-38		p-40			

表 (その5)

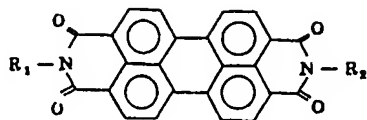
添加剤 名	①-構造	②-構造	③-構造	④-構造	⑤-構造
p-57					
p-58					
p-59					
p-60					
p-61					
p-62					
p-63					
p-64					
p-65					
p-66					

表 (その6)

添加剤 名	①-構造	②-構造	③-構造	④-構造	⑤-構造
p-77					
p-78					
p-79					
p-80					
p-81					
p-82					
p-83					
p-84					
p-85					

本発明で用いられるペリレン化合物としては、例えば、

一般式



(式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立的に水素原子又は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアミノ基を被わす。)で表わされるペリレン化合物を挙げることができる。

本発明で用いられるペリレン化合物の具体例を第5表にまとめて掲げる。

第 5 表

ペリレン化合物			
添加剤 %	$-R_1$ 及び $-R_2$	添加剤 %	$-R_1$ 及び $-R_2$
p-95	$-\text{NH}_2$	p-107	H_3CO
p-96	$-\text{H}$	p-108	$-\text{OC}_2\text{H}_5$
p-97	$-\text{CH}_3$	p-109	$-\text{NO}_2$
p-98	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	p-110	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
p-99	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	p-111	$-\text{C}_6\text{H}_5$
p-100	$-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	p-112	$-\text{C}_6\text{H}_4$
p-101	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	p-113	$-\text{CH}_2$
p-102	$-(\text{CH}_2)_2-\text{OCH}_3$	p-114	$-\text{CH}_2$
p-103		p-115	
p-104		p-116	
p-105	$-\text{OCH}_3$	p-117	$-\text{NH}$
p-106	$-\text{OCH}_3$		
p-118			

本発明の電子写真用感光体は、例えば、前記した微細化された α 形チタニルフタロシアニンを適当な有機溶剤中に溶解した樹脂の溶液に加え常法の分散機（ボールミリング、ペイントシーカー、レドデビル、超音波分散機等）により均一に分散させ、これを導電性基板上に、塗布、乾燥することにより作製できる。塗布は、通常ロールコーター、ワイヤーバー、ドクターブレードなどを用いる。

適当な溶媒としては、例えば、ベンゼンやトルエンの如き芳香族炭化水素類；アセトンやブタノンの如きケトン類；メチレンクロライドやクロロホルムの如きハロゲン化炭化水素類；エチルエーテルの如きエーテル類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の如き環状エーテル類；酢酸エチル、メチルセロソルブアセートの如きエステル類が挙げられ、これらのうち一種又は二種以上を用いることができる。

本発明の電子写真用感光体は、種々の構造をとることがで

る。更に好ましくは、 $5 \sim 20 \mu$ である。

本発明の電子写真用感光体の感光層中のフタロシアニン化合物の割合は、感光層に対して $0.05 \sim 90$ 重量%、好ましくは $15 \sim 50$ 重量%であり、電荷輸送物質の割合は $10 \sim 90$ 重量%、好ましくは $10 \sim 60$ 重量%であり、電荷発生物質の割合は $10 \sim 70$ 重量%、好ましくは $30 \sim 50$ 重量%である。なお、第3図の(a)～(e)のいずれの感光体の作製においても、結着剤とともに可塑剤を用いることができる。

本発明の感光体の導電性支持体には、例えばアルミニウムなどの金属板または金属箔、アルミニウムなどの金属を蒸着したプラスチックフィルム、あるいは導電処理を施した紙などが用いられる。

以上のように得られる感光体には導電性支持体と感光層の間に、必要に応じて接着層またはバリア層を設けること

きる。その例を第3図に示した。第3図の(a)の感光体は導電性支持体(1)上にチタニルフタロシアニン化合物(2)を正孔輸送物質(4)、電子輸送物質(5)、及び結着剤(3)からなる電荷輸送媒体に分散させて成る感光層を設けたものである。また、感光層には必要に応じて、電荷発生物質(6)を含有させてもよい。第3図の(b)及び第3図の(c)の感光体は、チタニルフタロシアニン化合物(2)と結着剤(3)からなる電荷担体発

生層(B)と、正孔輸送物質(4)、電子輸送物質(5)及び結着剤(3)からなる電荷輸送層(A)からなる感光層を夫々設けたものである。第3図の(d)及び第3図(e)の感光体は、チタニルフタロシアニン化合物(2)と電荷発生物質(6)及び結着剤(3)からなる電荷担体発

生層(B)と、正孔輸送物質(4)、電子輸送物質(5)及び結着剤(3)からなる電荷輸送層(A)からなる感光層を夫々設けたものである。第3図の(d)及び第3図(e)の感光体は、チタニルフタロシアニン化合物(2)と電荷発生物質(6)及び結着剤(3)からなる電荷担体発

生層(B)と、正孔輸送物質(4)、電子輸送物質(5)及び結着剤(3)からなる電荷輸送層(A)からなる感光層を夫々設けたものである。第3図の(d)及び第3図(e)の感光体は、チタニルフタロシアニン化合物(2)と電荷発生物質(6)及び結着剤(3)からなる電荷担体発

生層(B)と、正孔輸送物質(4)、電子輸送物質(5)及び結着剤(3)からなる電荷輸送層(A)からなる感光層を夫々設けたものである。第3図の(d)及び第3図(e)の感光体は、チタニルフタロシアニン化合物(2)と電荷発生物質(6)及び結着剤(3)からなる電荷担体発

生層(B)と、正孔輸送物質(4)、電子輸送物質(5)及び結着剤(3)からなる電荷輸送層(A)からなる感光層を夫々設けたものである。第3図の(d)及び第3図(e)の感光体は、チタニルフタロシアニン化合物(2)と電荷発生物質(6)及び結着剤(3)からなる電荷担体発

生層(B)と、正孔輸送物質(4)、電子輸送物質(5)及び結着剤(3)からなる電荷輸送層(A)からなる感光層を夫々設けたものである。第3図の(d)及び第3図(e)の感光体は、チタニルフタロシアニン化合物(2)と電荷発生物質(6)及び結着剤(3)からなる電荷担体発

〔実施例〕

1. チタニルフタロシアニンの製造

フタロジニトリル40gと4塩化チタン18g及び α -

クロロナフタレン500 μ の混合物を窒素気流下240～250℃で3時間加熱攪拌して反応を完結させた。その後、ろ過し、生成物であるジクロロチタニウムフタロシアニン^用を収得した。得られたジクロロチタニウムフタロシアニンと濃アンモニア水300 μ の混合物を1時間加熱還流し、目的物であるチタニウムフタロシアニン18gを得た。生成物はアセトンにより、ソックスレー抽出器で充分洗浄を行った。

この生成物を質量スペクトル分析したところ、チタニウムフタロシアニン($M^+ 576$)を主成分とし、クロル化チタニウムフタロシアニン($M^+ 610$)を少量含むものであった。

II. 電子写真感光体の製造

実施例 1

前記Iにより得た α 形チタニウムフタロシアニン(5部)

電位(V_0)を測定し、次に10秒間暗所に放置し10秒後の表面電位保持率(V_{10}/V_0)を測定した。ついで、タングステンランプから、その表面照度5ルックスで光照射を行い、表面電位が M 又は N に減少するまでの時間を測定する方法で光感度 E_M 及び E_N を測定した。

また、同様にして露光開始後15秒後の表面電位(V_{15})も測定した。

更に830nmに分光された光(光強度10mw/ m^2)を照射して測定し、同様に光感度(E_M 、 E_N)を測定した。

この感光体の分光感度は第4図に示すように520～900nmの広い範囲でレーザープリンター用感光体の実用化感度 $E_M = 10 \text{ erg}/\text{cm}^2$ ($E_N^1 = 0.1 \text{ cm}^2/\text{erg}$)を超えている。

加えて、実施例1と同一の塗料を透明なPETフィルム上に塗布し、測定した可視吸収スペクトルを第5図に示す。

をアルミナビーズ(60部)を用いたボールミルにより、64時間摩砕した。その微細化チタニウムフタロシアニン3部、飽和ポリエステル樹脂(「バイロン200」^用 東洋紡製)1部、クロロホルム210部をアルミナビーズを用いたボールミルで18時間混合し、得られた分散液をアルミニウム蒸着ポリエステルフィルム上にワイヤーバーで塗布し、乾燥膜厚0.3 μ の電荷発生層を形成させた。この電荷発生層の上に、電荷移動物質 $M-T-16$ (5部)、ポリカーボネート樹脂(「バンライト-1250W」^用 帝人化成製)5部をクロロホルム65部に溶かした溶液をワイヤーバーで塗布し、乾燥膜厚10 μ の電荷移動層を形成し、複合型電子写真感光体を作成した。

この感光体の感度を「ペーパーアナライザー-SP-428」(川口電機製作所社製)を用いて、まず感光体を暗所で印加電圧-6KVのコロナ放電により帯電させ初期

のように650nmと800nmに極大吸収を示す。また、第2図はこの塗料のX線回折図である。

実施例 2

前記Iで得た α 形チタニウムフタロシアニンを実施例1と同様にして摩砕した微細化したチタニウムフタロシアニン1部を濃硫酸10部に5℃に保ちながら溶解し、引き続き2時間攪拌を続けた。この溶液を氷水200部に徐々に滴下し、攪拌し、沈殿物を蒸留水で充分洗浄する。(このようにして得られた α 形チタニウムフタロシアニンのX線回折図が第1図(c)である。)このチタニウムフタロシアニンをアルミナビーズを用いたボールミルで20時間摩砕した後、実施例1と同様の方法で複合型電子写真感光体を作成し、先と同様の方法で感光体特性を測定した。

比較例 1

前記Iで得たチタニウムフタロシアニンを α -クロロナフ

タレンにより再結晶和製して得た β 形チタニルフタロシアンを用いて、実施例1と同様の方法で単層形電子写真用感光体を作成し、先と同様の方法で感光体特性を測定した。

実施例 3

電荷移動物質 κ T-16(8部)、ポリアリレート樹脂(「U 100」ユニオンカーバイト社製)(8部)、及びジオキサン92部よりなる溶液を乾燥膜厚10 μ になるように塗布する。その上に実施例1と同様の方法で得た微細化したチタニルフタロシアン3部、電荷発生物質 κ P-53(1部)、電荷移動物質 κ T-16(6部)、ポリアリレート樹脂「U 100」(15部)、及びクロロホルム150部をペイントシーカーで混合した後、乾燥膜厚5 μ になるように塗布し、複合型電子写真感光体を作成し、その感光体特性を測定し第6表にまとめた。

以上の実施例1〜3及び比較例1の感光体特性を第6表にまとめて掲げる。

実施例 4〜7

実施例1と同様にして得た微細化したチタニルフタロシアン3部、飽和ポリエステル樹脂(「バイロン200」(株)東洋紡製)1部と下記の第7表の各種溶媒210部をアルミナビーズを用いたボールミルで18時間混合し、得られた分散液をアルミニウム蒸着ポリエステルフィルム上にワイヤーバーで塗布し、乾燥膜厚0.3 μ の電荷発生層を形成した。以下、実施例1と同様にして、複合型電子写真感光体を作成し、830nmに分光された光(光強度10mW/cm²)を入射して、感光体感度(EH)を測定し、第7表にまとめた。

第 7 表

実施例	溶 媒	E _H (erg/cm ²)
4	トルエン	7.6
5	ジオキサン	7.6
6	テトラヒドロフラン	6.0
7	塩化メチレン/1,2,2-トリクロロエタン(4/4)	7.6

第 6 表

	830nm光照射		ダングステランランプ照射			V ₁₀ /V ₀ (%)	V ₀ (V)
	E _H (erg/cm ²)	E _H (erg/cm ²)	E _H (Lux·Sec)	E _H (Lux·Sec)	V ₁₀ (V)		
実施例 1	—	2.7	0.8	1.8	5	76.0	580
実施例 2	—	—	1.4	—	12	63.0	500
実施例 3	—	6.5	1.4	3.3	15	65.0	500
比較例 1	—	—	2.0	5.6	8	60.5	390

実施例 8〜14

実施例1において、電荷移動物質 κ T-16の代わりに第8表に示す他の電荷移動物質を用い、種々の感光体を作成し、830nmに分光された光(光強度10mW/cm²)を入射して感光体感度(EH)を測定し、第8表にまとめた。

第 8 表

実施例	電荷移動物質 κ	E _H (erg/cm ²)
8	T-9	20.0
9	T-16	5.1
10	T-17	15.3
11	T-27	4.4
12	T-30	4.6
13	T-33	5.1
14	T-34	8.0

実施例 15~20

実施例1の感光体において、さらに第9表に記載した電荷発生物質をチタニルフタロシアニンに対して30重量%添加し、種々の感光体を作成した。各々の感光体の特性は第9表にまとめる。

第 9 表

実施例	電荷発生物質	V_0 (V)	V_{10}/V_0 (%)	830nm光照射 $E_H(\text{erg/cm}^2)$
15	P-4	640	82	5.2
16	P-17	650	82	5.2
17	P-37	665	84	5.4
18	P-47	620	80	5.2
19	P-79	650	82	5.4
20	P-104	610	78	5.2

(b)…… α 形チタニルフタロシアニンのX線回折図

(c)…… β 形チタニルフタロシアニンのX線回折図

第2図は、 α 形チタニルフタロシアニン電荷発生層のX線回折図である。

第3図(a)~(e)は本発明に係る電子写真用感光体の拡大部分断面図である。

(1)……導電性支持体

(2)……チタニルフタロシアニン

(3)……結 晶 剤

(4)……正孔輸送物質

(5)……電子輸送物質

(6)……電荷発生物質

(A)……電荷輸送層

(B)……電荷担体発生層

第4図は、実施例1の電子写真用感光体の分光感度を示

〔発明の効果〕

本発明の複合型電子写真用感光体は、 α 形チタニルフタロシアニンを結晶剤中に分散してなる感光層を有することにより、520~900nmの広い波長領域で高い感度を有するものであり、特に700~900nm前後の光源を用いたレーザービームプリンタや液晶プリンタ用の感光体として優れている。

本発明の複合型電子写真感光体はレーザービームプリンタのみでなく、半導体レーザー等の750~850nmの光源を使用したその他の各種光記録デバイスにも応用することができるとができる。

4. 図面の簡単な説明

(a)~(c)

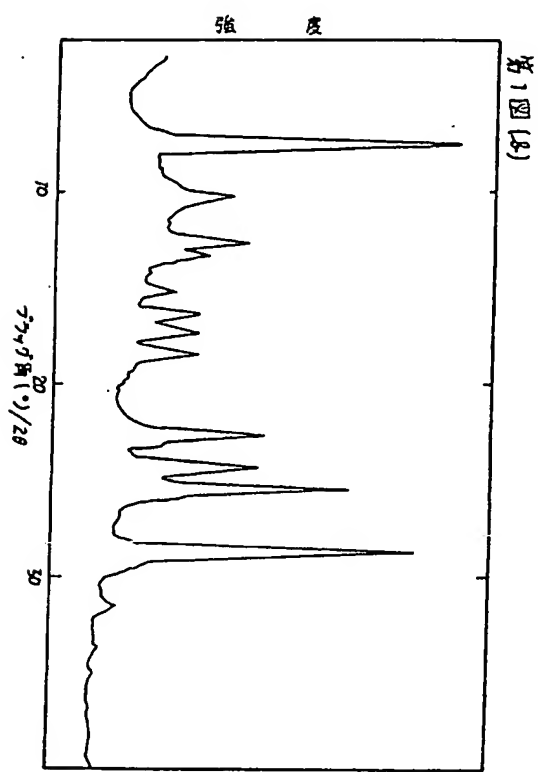
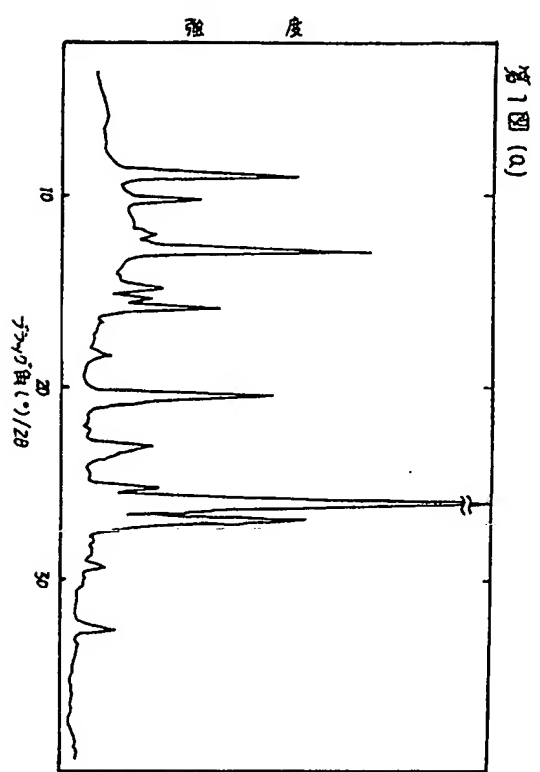
第1図はチタニルフタロシアニンのX線回折図である。

(a)……アシッドペースト法処理をした α 形チタニルフタロシアニンのX線回折図

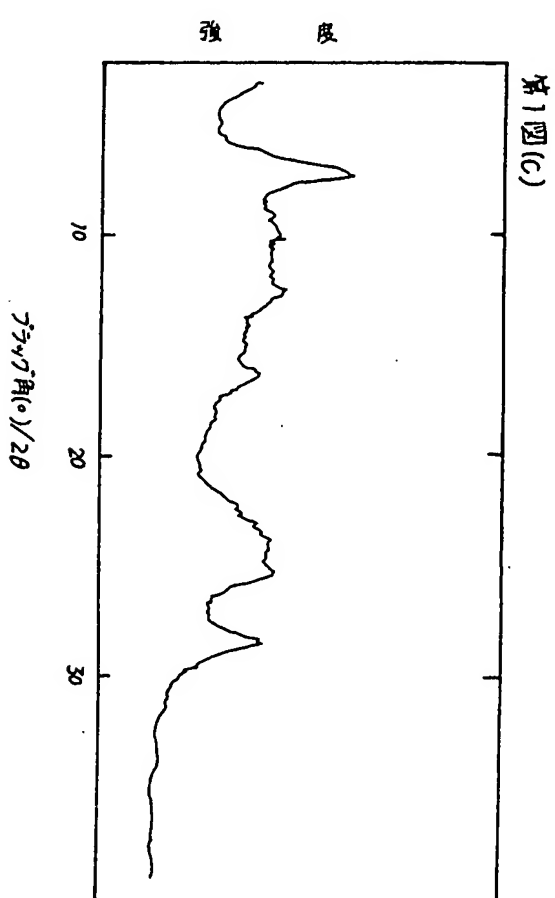
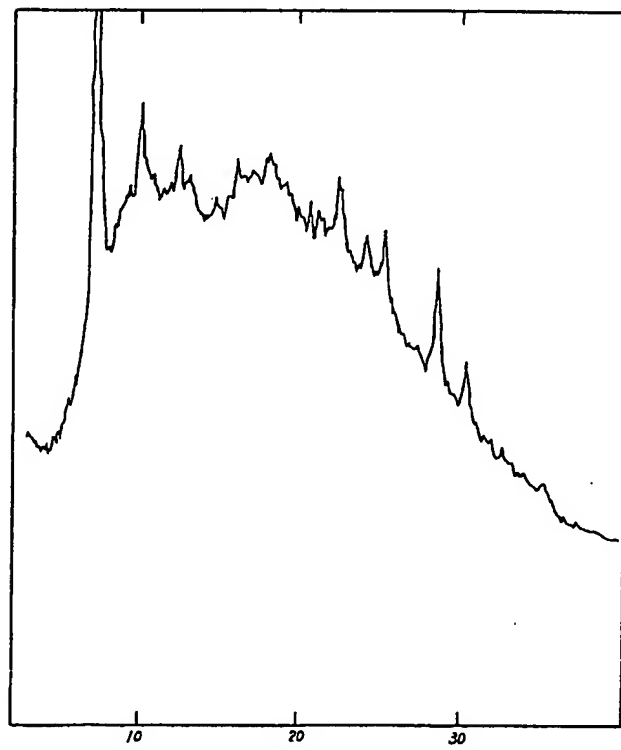
す図である。

第5図は、実施例1の感光体の電荷発生層の可視吸収スペクトルを表す図である。

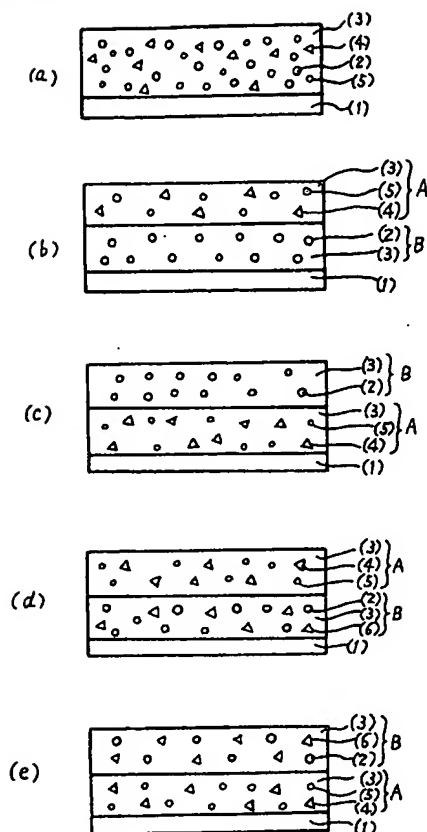
代理人 弁理士 高 橋 勝 利



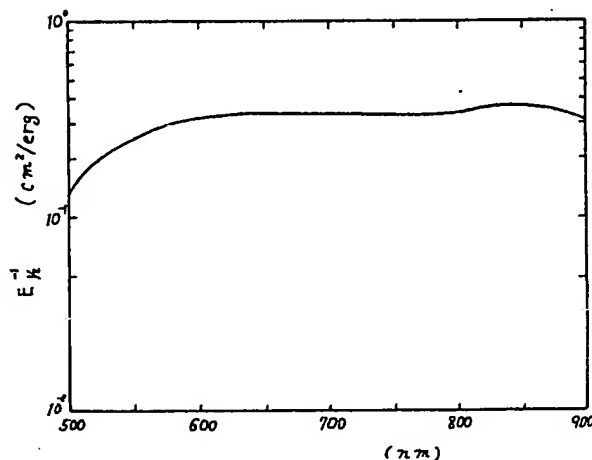
第2図 ナタニルフラロシアン重合体生層のX線回折図



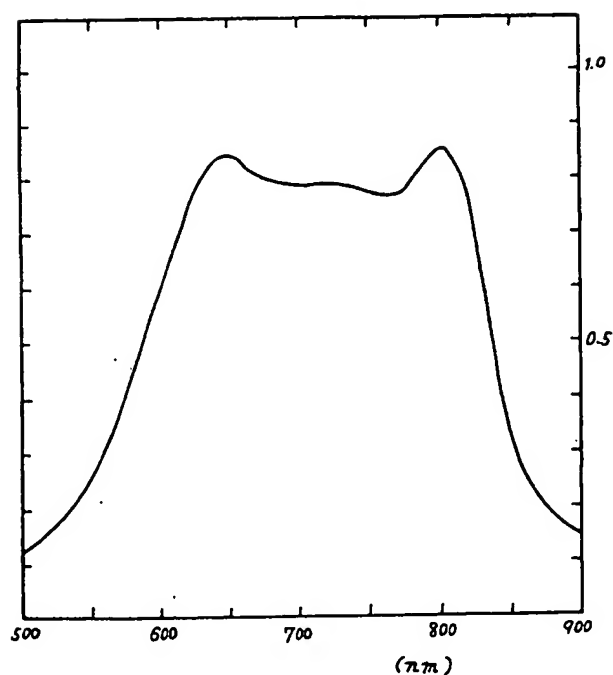
第3図



第4図 実施例1の感光体の分光感度特性



第5図 実施例1の電荷発生層の可視吸収スペクトル



手続補正書(自発)

昭和60年6月6日

特許庁長官 志賀 学 殿

1. 事件の表示

昭和60年特許願第79240号

2. 発明の名称

複合型電子写真用感光体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒174 東京都板橋区坂下三丁目35番58号

(288) 大日本インキ化学工業株式会社

代表者 川 村 茂 邦

4. 代理人

〒103 東京都中央区日本橋三丁目7番20号

大日本インキ化学工業株式会社内

電話 東京(03) 272-4511(大代表)

(8876) 弁理士 高 橋 勝 利

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄及び図面の簡単な説

明の欄、並びに図面

6. 補正の内容

(1) 明細書第9頁の第4行の

特許庁

- 「(第1図(c))と、」の記載を、
 「(第1図(a))と、」に補正する。
- (2) 明細書第9頁の第8行の
 「(第1図(a))も」の記載を、
 「(第1図(c))も」に補正する。
- (3) 明細書第10頁下から6行の
 「ビニル共重合、キシレン樹脂、」の記載を、
 「ビニル共重合、ブチラール樹脂、キシレン樹脂、」
 に補正する。
- (4) 明細書第37頁第1行の
 「800nmに極大吸収を示す。」の記載を、
 「830nmに極大吸収を示す。」に補正する。
- (5) 明細書第37頁の下から6行の
 「第1図(c)である。」の記載を、
 「第1図(a)である。」に補正する。
- (6) 明細書第43頁下から2行の
 「(a)----アシッドペースト法処理を」の記載を、
 「(c)----アシッドペースト法処理を」に補正する。
- (7) 明細書第44頁の第2行の
 「(c)---- β 形チタニルフタロ」の記載を、
 「(a)---- β 形チタニルフタロ」に補正する。
- (8) 図面の第5図を別紙の通り補正する。

(以 上)

第5図

